

2A

1 - 1992-035278/an - 1

\*\* SS 1: Results 1

Doc. 1 on ss 1 using max

## 1/1 WPIL - Derwent World Patents Index

(C) Thomson Derwent

## Title

Transparent zinc oxide prodn. for display device substrate - by heating and subliming raw zinc oxide in reducing gas and contacting with lower temp. substrate to deposit oxide

## Patent Data

Patent Family JP03279214 A 19911210 DW1992-05 \* AP: 1990JP-0081890 19900329  
 Priority n° 1990JP-0081890 19900329  
 Covered countries 1  
 Publications count 1

## Abstract

## Basic Abstract

JP03279214 A Raw ZnO<sub>2</sub> is heated and sublimed in a reducing gas. The reducing gas contg. the vapour is contacted with a lower temp. substrate so as to deposit transparent ZnO<sub>2</sub>.USE/ADVANTAGE - Used to produce transparent ZnO<sub>2</sub> film over 100 mmicron thick. Desired elements can be doped in the ZnO<sub>2</sub>. The transparent ZnO<sub>2</sub> is used as a substrate for display devices, transparent electrode, piezoelectric material, or UV-light absorbing optical material. (5pp Dwg.No.0/4)

## Patentee, Inventor

Patent assignee (LIOY) LION CORP

## IPC

IPC C01G-009/02

## Accession Codes

Number 1992-035278 [05]  
 Sec. No. C1992-015353

## Codes

Manual Codes CPI: L02-G10 L02-G12 L03-D01B  
 Derwent Classes L03  
 Updates Codes  
 Basic update code 1992-05

stop sv

Session finished: 07 SEP 2005 Time 13:03:00

WPIL - Time in minutes : 0,61  
 The cost estimation below is based on Questel's  
 standard price list

Estimated cost :	3.91 EUR
Records displayed and billed : 1	
Estimated cost :	5.94 EUR
Cost estimated for the last database search :	9.85 EUR
Estimated total session cost :	10.74 EUR

**PRODUCTION OF TRANSPARENT ZINC OXIDE**

No. Publication (Sec.) : JP3279214  
Date de publication : 1991-12-10  
Inventeur : NORITAKE FUMITOMO; others: 04  
Déposant : LION CORP  
Numéro original : ☐ JP3279214  
No. d'enregistrement : JP19900081890 19900329  
No. de priorité :  
Classification IPC : C01G9/02  
Classification EC :  
Brevets correspondants :

**Abrégé** ESPACENET ABSTRACT

**PURPOSE:** To improve purity by subliming ZnO within a zone heated at a high temperature in a reducing gas, then bringing the reducing gas from the zone heated at the high temperature into contact with a low-temperature substrate and depositing the ZnO thereon.

**CONSTITUTION:** A raw material ZnO sintered compact (B) is placed in a high-temperature part 2 of an inner pipe in a mullite-based double-pipe 1 and a smoothed surface (A) of a substrate 4 is arranged in a low-temperature part 3 so as to face to the high-temperature part 2. The high-temperature part 2 heated at 800-1300 deg.C with a heater 5 and the low-temperature part 3 at 500-1000 deg.C with a temperature gradient of 1 to 800 deg.C/cm are formed. A reducing gas composed of a mixed gas such as N<sub>2</sub> gas containing 0.1-50% H<sub>2</sub> or CO is introduced from a reducing gas introduction hole 6, passed through the pipe and discharged from a reducing gas discharge hole 7. During that time, the ZnO is sublimed with the flow gas in the high-temperature part 2 to deposit transparent ZnO on the substrate 4 in the low-temperature part 3. Thereby, an oriented transparent ZnO crystal substance is obtained.

Données fournies par la base d'esp@cenet - I2

B10  
2C

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-279214

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)12月10日

C 01 G 9/02

A  
Z

7158-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 透明酸化亜鉛の製造方法

⑯ 特 願 平2-81890

⑰ 出 願 平2(1990)3月29日

⑱ 発 明 者	乗 竹	史 智	神奈川県横浜市旭区川島町字猪子山3018番地28号
⑱ 発 明 者	藤 津	悟	埼玉県三郷市さつき平1丁目5-2-1014
⑱ 発 明 者	河 本	邦 仁	東京都武蔵村山市学園2丁目36番地1号
⑱ 発 明 者	柳 田	博 明	東京都調布市佐須町1丁目3番地19号
⑱ 発 明 者	山 本	信 之	東京都江戸川区鹿骨1丁目250番地
⑲ 出 願 人	ライオン株式会社		東京都墨田区本所1丁目3番7号
⑳ 代 理 人	弁理士 中 村 稔		外 8 名

明 細 書

1. 発明の名称 透明酸化亜鉛の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸化亜鉛を還元性気体中、高温加熱域で加熱して昇華させ、ついで該還元性気体を高温加熱域よりも低温の基体に接触させて該基体上に透明酸化亜鉛を析出させることを特徴とする透明酸化亜鉛の製造方法。
- (2) 上流が高温、下流が低温となるように温度差を設けた還元性気流の上流で酸化亜鉛を加熱して昇華させ、還元性気流の下流に設けた基体上に透明酸化亜鉛を析出させる請求項(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は酸化性気体を用いない透明酸化亜鉛の製造方法、特に厚い透明酸化亜鉛結晶体を簡易につくることができる方法に関する。

〔従来技術〕

酸化亜鉛は半導性、光導電性あるいは圧電性を有し、かつ、可視光領域で本質的に透明な数少ない物質であり、圧電体材料や半導性もしくは圧電性をもつオプトエレクトロニクス材料等への応用が期待されている。これらの材料として用いるためには、特に、透明性と結晶軸配向性とが要求される。

透明酸化亜鉛は、従来、ホットプレスを用いて焼結する方法で製造されている。例えば特開昭56-84367号公報には、亜鉛とガドリウムのシュウ酸塩共沈物を熱分解して酸化微粉に変え、これを加圧成形後空气中で焼結する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、いずれも一種以上の添加物を加えているので、酸化

亜鉛性能を有効に利用するには不適当であった。

また、結晶軸配向性酸化亜鉛は、サファイア基板上等へのスパッタ法により製造されている。例えば、特開昭54-120286号公報及び特開昭54-162689号公報には、金属亜鉛を加熱し、酸素雰囲気中で酸化させ、これを基板上に沈着させる方法または酸素雰囲気中で亜鉛をスパッタする方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では装置が複雑で成長速度も遅く、現在工業的に製造されているのは数百 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜のみである。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明は、透明な酸化亜鉛を簡易かつ迅速に製造することができる方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、従来のスパッタ法のように酸化性気体を用いることなく、還元性気体のみを用い、該還元性気体中で酸化亜鉛を昇華させ、該還元性気体を低温の基体に接触させると、従来法よりも速

い速度で基体上に透明酸化亜鉛が析出（沈着）し、この方法によれば、上記課題を効率よく解決できるとの知見に基づいてなされたのである。

すなわち、本発明は、酸化亜鉛を還元性気体中、高温加熱域で加熱して昇華させ、ついで該還元性気体を高温加熱域よりも低温の基体に接触させて該基体上に透明酸化亜鉛を析出させることを特徴とする透明酸化亜鉛の製造方法を提供する。

本発明の方法は、例えば上流が高温、下流が低温となるように温度差を設けた還元性気流の上流で酸化亜鉛を加熱して昇華させ、還元性気流の下流に設けた基体上に透明酸化亜鉛を析出させる方法により効率的に行うことができる。

本発明で原料として用いる酸化亜鉛としては、 $\text{ZnO}$ 粉末、 $\text{ZnO}$ 圧粉体、 $\text{ZnO}$ 焼結体などがあげられるが、酸化亜鉛の供給源となるので成形体として密度が高いものが好適である。本発明では、 $\text{ZnO}$ 単独でも良いが、所望により各種ドーピング物質を含んだものでもよい。

本発明で透明酸化亜鉛を析出させるのに用いる

基体としては、酸化亜鉛、アルミナ、サファイヤ、シリコン、ガラス、金属等から形成した板などの固体のいずれのものでも良いが、厚さの厚い、透明酸化亜鉛をつくるためには、酸化亜鉛焼結体が特に好ましい。また析出する透明酸化亜鉛を高配向性とするためには高温部に向けて設置した結晶が成長する面を平滑に仕上げておくことが好ましい。

本発明では、高温加熱域よりも基体を置く部分の温度を1～600℃、好ましくは50～400℃で低くするのがよい。例えば、高温加熱域の温度を800～1300℃とするのが好ましく、1000～1250℃がより好ましい。又、基体がかかる低温域の温度を500～1000℃とするのが好ましく、700～950℃とするのがより好ましい。

上記高温部と低温部の間に温度勾配をつけるのが好ましく、勾配は一定でも変則的でもよい。好ましくは1℃/cm～800℃/cmの一定の温度勾配をつけるのが好ましい。

高温部と低温部の距離は、生成させる結晶体の大きさ、結晶成長速度を鑑み適宜設定することができる。高温加熱域の温度として1000℃～1250℃が好適であるのは、この温度以下では原料の酸化亜鉛粉体あるいは焼結体の昇華速度が遅く、この温度を越えると酸化亜鉛粉体あるいは焼結体の昇華速度が著しく速かったり高価な加熱装置を必要とするからである。低温部の温度として700℃～950℃が好適であるのは、この温度以下では装置内壁等に酸化亜鉛結晶体が成長し低温部に置かれた基体上に成長する透明酸化亜鉛結晶体の成長速度が遅くなり、この温度を越えると成長する透明酸化亜鉛結晶体の着色が増大するからである。高温部と低温部の間の温度勾配を1℃/cm～800℃/cm、好適には50℃/cm～250℃/cmとするのがよい。つまり、この勾配以下では高温部で昇華した酸化亜鉛が低温部に至る以前に装置内壁等に凝縮し目的の透明酸化亜鉛を低温部で得ることが困難となり、この勾配以上では温度勾配を得るために複雑な装置を必要とす

るからである。

本発明では、高温部、低温部ともに還元性雰囲気にすることが必要で、還元性ガスを流通させることが好ましい。つまり、本発明では、特開昭54-162689号公報に示されるように昇華したZnを再び基板上でZnOに酸化して析出させるための酸化性ガスを必要としないのである。つまり、本発明では、還元性ガスを流通させるのみでよい。

本発明で用いる還元性ガスとしては、水素や一酸化炭素等の通常の還元性気体を一種以上含むものがあげられ窒素又はアルゴン等の不活性ガス中に水素又は一酸化炭素等の還元性ガスが0.1～50%混合されているものが好ましく、酸素分圧として $10^{-3}$ atm以下好ましくは $10^{-4}$ atm以下のものが好ましい。

この気体の作用により高温部に置かれた酸化亜鉛の昇華が促進される。還元性気体の線流速は任意とすることができるが、 $1\text{ cm/min} \sim 250\text{ cm/min}$ とするのが好ましく、より好ましくは $1\text{ cm}$

体が成長する。基体上に成長したZnO結晶は基体とともにそのまま用いて良いし、切断および研磨して任意の大きさおよび形状にすることが可能である。

本発明の方法により得られる透明酸化亜鉛は次に示す特性を有する。

(i) 可視光領域で透明である。

本発明の方法により製造した透明酸化亜鉛をc軸方向と直角に切断し、厚さ1mmに研磨した試料について、分光光度計により可視光領域である500、600、700、800nmの光の透過率を測定し、その平均透過率を求めると、平均透過率は65%以上であり、好ましくは70%以上となる。つまり、目視では透明である。

(ii) c軸方向に配向している。

結晶体のc軸方向にX線をあてX線回折を測定すると通常、ピーク強度の大きい101面( $d = 2.476\text{ Å}$ )、100面( $d = 2.816\text{ Å}$ )のピークはほとんどみられずC軸に垂直な

$\text{min} \sim 100\text{ cm/min}$ である。これ未満では高温部に置かれた酸化亜鉛の昇華が促進されず、これを越えると過剰の昇華が生じるからである。尚、還元性気体の流通方向は特に限定されるものではない。例えば、高温部で昇華された酸化亜鉛が拡散によって低温部に移行する場合には、低温部から高温部へ還元性気体を流して低温部におかれた基体上に拡散によって酸化亜鉛を析出させてもよい。

本発明の方法において、透明酸化亜鉛の製造に要する時間は特に限定されないが、余り短いと配向性の劣った配向性透明酸化亜鉛結晶が得られてしまうので、好適には1時間以上であるが、求められる膜厚によって適宜調節される。成長速度は通常スパッタリングやCVDで得られるZnO膜の成長速度よりもはやく、 $10\text{ μ/hr}$ 以上、場合によっては $100\text{ μ/hr}$ 以上とすることが可能である。

本発明の方法により、低温部に置かれた基体上にc軸が高温部に向けた配向性透明酸化亜鉛結晶

002面( $d = 2.602\text{ Å}$ )や004面( $d = 1.301\text{ Å}$ )のピークが強く観察され、c軸に配向していることがわかる。

(iii) c軸方向の厚さを厚くできる。

$500\text{ μm}$ 以上とすることが可能であり、さらに $2000\text{ μm}$ 以上とすることもできる。

(iv) c軸の垂直方向に大きなものが得られる。

基板の大きさに依存し、基板を大きくすることにより大面積の透明酸化亜鉛を容易に得ることができる。c軸方向に成長した単結晶では得がたい直径1mm以上のものが得られ、 $10 \times 10\text{ mm}$ 以上のものも可能である。

(v) 結晶体の性状

得られる透明酸化亜鉛は、ZnO六方晶多結晶であり、純度は原料ZnO、装置からの不純物の混入により左右されるが、比較的高純度のものが得られる。また、電気特性を変えるために、原料ZnOにドーピング物質を添加したものは各種金属がドーピングされたZnO結晶体が得られる。

## (vi) 電気特性

ZnO 単独の場合は半導性を示すが、Al、Ga、Ge、In、Sn 等 3 価又は 4 価金属及び F がドーピングされたものは導電性を示し、Li、Na、K 等の 1 価金属がドーピングされたものは絶縁性を示す。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば簡単な操作により透明酸化亜鉛を高速度で基体上に析出させることができる。また、本発明の方法によれば高純度の透明酸化亜鉛が得られ、厚み 100  $\mu\text{m}$  以上の厚いものもつることができる。また、ドーピング剤を選ぶことにより所望の元素を透明酸化亜鉛にドーピングすることができ、任意に特性を変更することができる。

従って、本発明の方法により製造した透明酸化亜鉛は、オプトエレクトロニクスおよび電気化学分野において新規な応用が可能であり、ZnO の半導性や導電性と透明性を利用すればディスプレイ基板や透明電極への利用が期待できる。また、Li をドーピングする等により絶縁体化すれば圧電体材料

として広く用いることができる。また紫外線を吸収し、可視光を透過する選択透過性の光学材料としても有用である。

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 〔実施例〕

## 実施例 1

第 1 図に示す装置のムライト質 2 重管 1 の内管（内径 16 mm）高温部 2 に、酸化亜鉛約 10 g をラバープレス後 1000℃、1 時間空気中で焼成した焼結体 B をおき、低温部 3 に、直径 1 cm、厚さ 5 mm のペレット状酸化亜鉛焼結体からなる基体 4 の平滑にした面 A を高温部に向けておいた。温度調節器に接続された加熱装置 5 で加熱して室温から昇温時間 2 時間で高温状態としその後の装置内温度分布を第 2 図に示す様に設定し（移動可能な温度測定用熱電対 8 で温度分布測定）、48 時間運転し炉冷した。この間、還元性気体として水素 6% を含む窒素を用い、室温で計測した量は、3 cm/min の流量で導入口 6 から 2 重管 1 に入れ、

排出口 7 から排出させ昇温から炉冷まで常に流通させた。得られた配向性透明酸化亜鉛結晶体の厚さは 6.5 mm であり、成長方向と直角に切断し研磨した試料（厚さ 2.3 mm）の分光光度計による光透過率を第 3 図に示す。

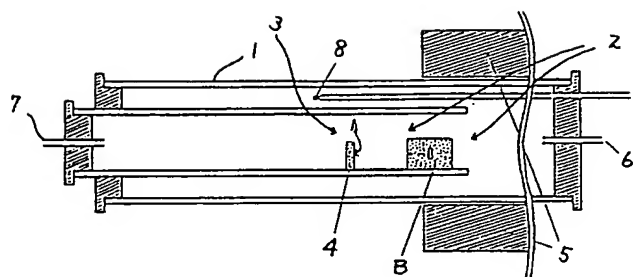
また、厚さ 1 mm の試料について 500、600、700、800 nm の波長の光の平均透過率は 7.5% であり、目視で透明であった。尚、得られた酸化亜鉛の研磨面の X 線回折チャートを第 4 図に示す。この X 線チャートは c 軸に垂直な (004) (002) 面のピークが他のピークよりも著しく大きいことを示しており、c 軸方向に配向していることがわかる。

## 4. 図面の簡単な説明

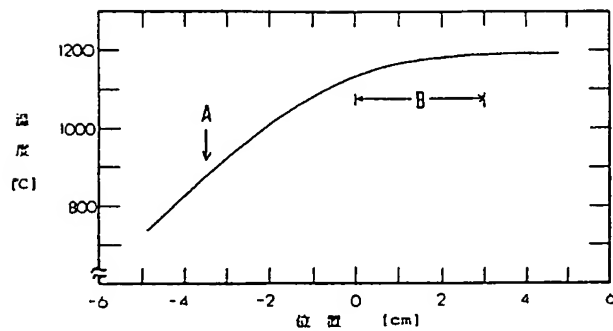
第 1 図は本発明の方法が用いる透明酸化亜鉛の製造装置の概略図であり、第 2 図は製造装置内の温度分布を示し、第 3 図は分光光度計による直進光のみの光透過率を示し、第 4 図は CuK  $\alpha$  線を用いた X 線回折チャートである。

図中、2 は高温部、3 は低温部、4 は基板、5

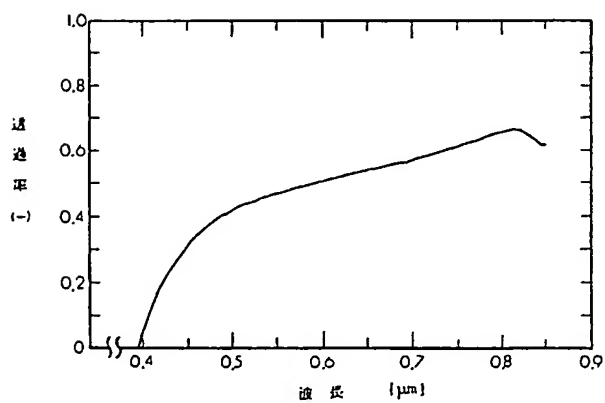
は加熱装置、6 は還元性気体導入孔、7 は還元性気体排出孔、A は基体 4 の平滑面、B は原料酸化亜鉛である。



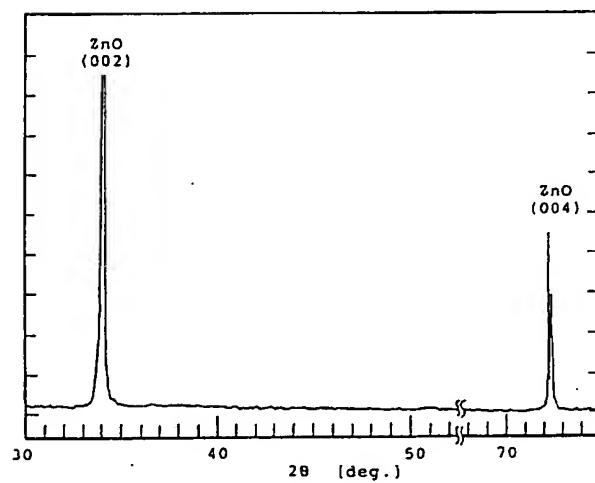
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図